

10025 U.S. PTO  
09/989199  
11/21/01

# BREVET D'INVENTION

#2

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

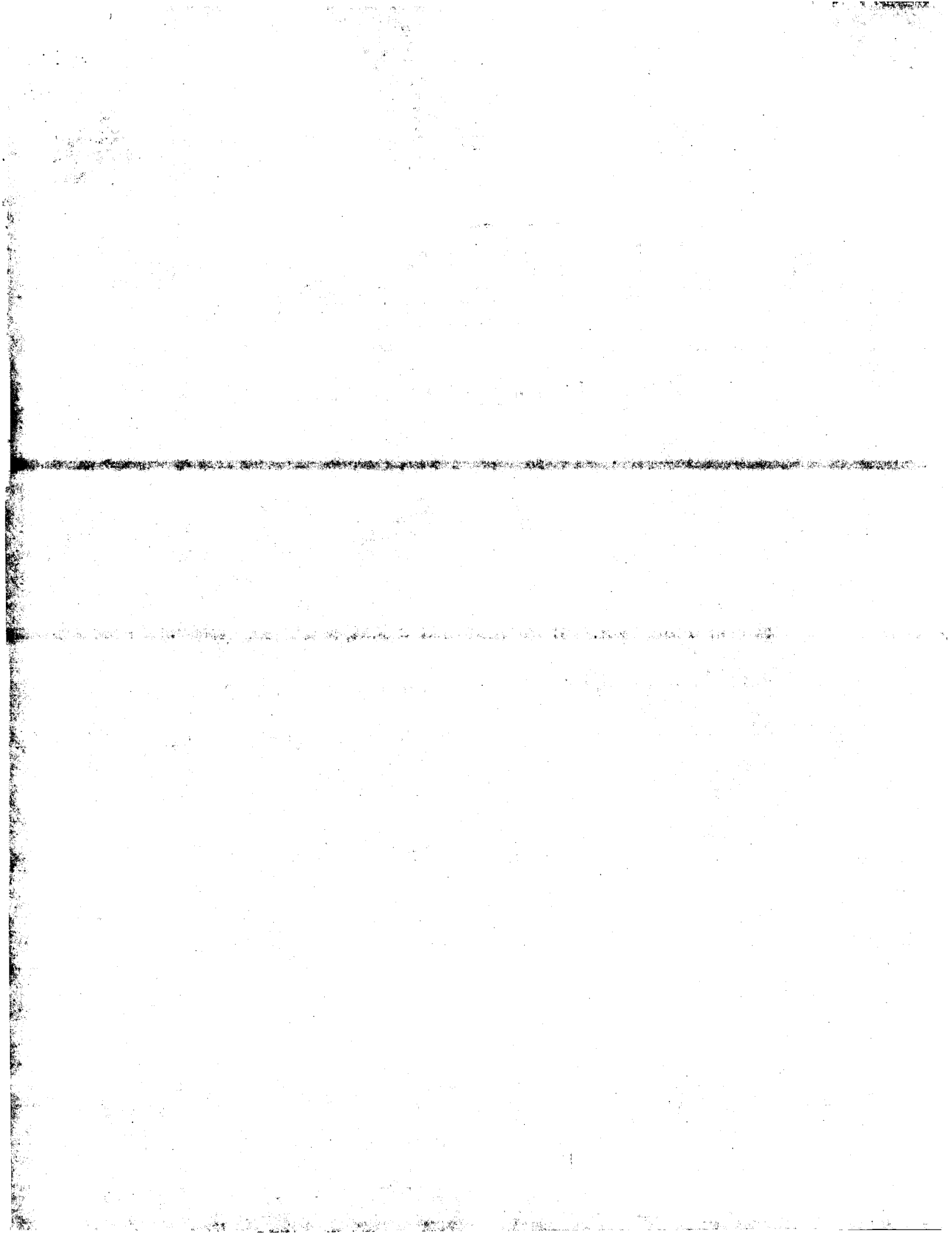
## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **25 OCT. 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI





REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>24 NOV 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0015198</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>24 NOV. 2000</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) FB/GV			
<b>C nfirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> FORMULATION DESEMULSIONNANTE ORGANIQUE ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES DRAINS FORES EN BOUE A L'HUILE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit »	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 71 51	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 NOV 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0015198</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>V s r é f é r e n c e s p o u r c e d o s s i e r :</b> <i>(facultatif)</i>			FB/GV		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			ELMALEH		
Prénom			Alfred		
Cabinet ou Société			INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois-Préau			
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01 47 52 71 51		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01 47 52 70 03		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 250899

<b>V s réf'rences pour ce dossier</b> (facultatif)		FB/GV	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0045198	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) FORMULATION DESEMULSIONNANTE ORGANIQUE ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES DRAINS FORES EN BOUE A L'HUILE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		GIARD-BLANCHARD	
<b>Prénoms</b>		Claire	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	29 rue Viala	
	<b>Code postal et ville</b>	75015	PARIS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		AUDIBERT-HAYET	
<b>Prénoms</b>		Annie	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10 Place Blanche de Castille	
	<b>Code postal et ville</b>	78290	CROISSY SUR SEINE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		DALMAZZONE	
<b>Prénoms</b>		Christine	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	2 rue St. Symphorien	
	<b>Code postal et ville</b>	78000	VERSAILLES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> 24/11/00 <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département	

## **FORMULATION DÉSÉMULSIONNANTE ORGANIQUE ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES DRAINS FORÉS EN BOUE À L'HUILE**

### **Domaine de l'invention**

L'invention concerne le traitement des drains forés en boue à l'huile.

- 5 Elle concerne plus particulièrement une formulation désémulsionnante, utilisable dans le traitement des drains forés en boue à l'huile, de préférence non éco-toxique et compatible au mieux avec les fluides de formation, qui comprend au moins un constituant choisi parmi les compositions amphiphiles non-ioniques obtenues par réaction d'au moins une huile végétale, éventuellement polymérisée, sur au moins un aminoalcool, et les esters
- 10 alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'acides gras dérivés d'huiles naturelles, végétales ou animales ; éventuellement au moins un agent mouillant ; et éventuellement au moins un solvant (ou diluant) ; ladite formulation désémulsionnante étant employée en base organique afin de limiter au maximum les phénomènes de formation d'émulsions in situ et de re-saturation en phase aqueuse des abords du puits.

### **15 Arrière-plan technologique**

- Une formation pétrolière est endommagée lorsqu'un puits se montre moins productif que ne le prévoient les analyses des tests de puits. Les mécanismes d'endommagement de la formation dépendent du type de réactions produites entre le fluide de puits, les fluides de la formation et la roche, dans les conditions de travail (pression et température de la
- 20 couche et de la boue). L'altération de la formation productrice proche du puits est due aux interactions néfastes entre les fluides de formation et les fluides étrangers introduits. Si les fluides de puits s'avèrent responsables de l'endommagement, un traitement chimique est alors nécessaire pour restaurer les caractéristiques du réservoir. Il doit permettre de détruire le cake externe et/ou interne et de nettoyer la zone endommagée aux abords du
- 25 puits. Ce traitement peut être ou non associé à un traitement matriciel de type acide.

En règle générale, les fluides de puits à base d'huile génèrent peu de filtrat, possèdent de bonnes propriétés rhéologiques et forment un cake mince et perméable. En revanche, ils contiennent des additifs chimiques (tensioactifs) chargés d'émulsionner l'eau sous forme de gouttelettes au sein de la phase continue à base d'huile et de rendre mouillables à l'huile les particules solides utilisées comme alourdissant ou viscosifiant. Ces tensioactifs en large excès de concentration dans le fluide pour maintenir la stabilité de l'émulsion inverse peuvent pénétrer dans la formation avec le filtrat.

Trois types d'endommagement sont particulièrement envisageables dans le cas des fluides à base d'huile :

- la formation d'une émulsion au sein du réservoir, résultant des interactions entre le filtrat de la boue à l'huile (qui contient principalement de l'huile et des tensioactifs) et les fluides de réservoir (saumure et huile). Les émulsifiants introduits en excès dans la formulation peuvent entrer en contact avec la formation. Or, un important cisaillement à la constriction des pores en présence d'émulsifiant peut conduire à la formation d'une émulsion très stable et très visqueuse entraînant une réduction de la mobilité effective des hydrocarbures présents ;
- une altération de la mouillabilité initiale de la roche réservoir. Les produits de type émulsifiant transforment généralement la roche initialement mouillable à l'eau en un état de mouillabilité intermédiaire, voire mouillable à l'huile, ce qui peut entraîner une modification de la perméabilité relative à l'huile et donc diminuer la mobilité de l'huile ; et
- le dépôt de fines particules mobiles dans les pores (réduction de la perméabilité absolue).

La composition chimique du cake de filtration doit être considérée attentivement lors de la conception des fluides de traitement. Le cake est principalement constitué de gouttelettes d'eau émulsionnées, qui agissent en tant que particules colloïdales et se combinent avec les particules solides en suspension dans le fluide pour former un cake. La stabilité de

l'émulsion, le type et la nature des solides influencent à la fois les pertes de fluide et les propriétés de filtration du cake. Le choix du produit de traitement doit prendre en compte les paramètres nécessaires pour réaliser le lavage du cake et le lessivage de la formation.

Le traitement envisagé concerne :

- 5           • la dissolution ou dispersion des agents alourdissants présents dans le cake et
- l'attaque des additifs contenus dans le filtrat.

Le traitement doit donc être adapté au type de boue utilisé. Les principaux paramètres à considérer sont :

- le type d'endommagement et son étendue ;
- 10          • les caractéristiques du réservoir (porosité et perméabilité) ;
- le type de la formation (nature des roches et solubilité à l'acide) ;
- les contaminants possibles (eau, boues - boue à l'eau et boue à l'huile -, ciments, bactéries) ;
- la compatibilité du fluide de traitement avec les contaminants ;
- 15          • la pression de fond et la température ;
- le temps de traitement ; et
- les limitations physiques des équipements du puits.

L'amélioration du design d'un fluide de forage visant à réduire l'endommagement peut être complètement ruinée par l'utilisation d'une procédure et/ou d'un produit de nettoyage  
 20   inadaptés. Les solutions de traitement des cakes de boues à l'huile proposées actuellement sont sous forme aqueuse et génèrent un endommagement additionnel considérable, voire entraînent un colmatage du puits. De nombreux exemples de traitement des drains à l'aide de surfactants utilisés en phase aqueuse peuvent être trouvés dans la littérature (brevets US-A-4 681 165, 4 595 511, 4 681 164 et 5 110 487). L'utilisation de surfactants  
 25   en base huile pour le cassage d'émulsions a été reportée (brevets US-A-5 614 101, 5 256 305 et 4 416 754), mais l'objectif n'est pas l'application à la mise en production pétrolière.



## Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet une formulation désémulsionnante utilisée en base organique (de préférence dans une base organique non polluante et qui peut être l'huile de la boue elle-même), ladite formulation désémulsionnante étant capable de casser une émulsion eau-dans-huile. L'invention a également pour objet l'utilisation d'une formulation désémulsionnante en base organique dans le traitement des drains forés en boue à l'huile. La simplification de la solution de traitement permet de limiter les effets de re-saturation en phase aqueuse aux abords du puits et la formation d'émulsions in situ.

## Description détaillée de l'invention

Les formulations désémulsionnantes en base organique de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un constituant (désigné dans la suite de la description par "agent désémulsionnant" ou "casseur d'émulsion"), éventuellement associé à un agent mouillant et à au moins un solvant (ou diluant), l'ensemble étant en mélange dans une base organique. comprenant au moins un composé amphiphile non-ionique obtenu par réaction d'au moins une huile végétale, éventuellement polymérisée, sur au moins un aminoalcool, et/ou au moins un mélange d'esters alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'acides gras dérivés d'huiles naturelles, végétales ou animales.

Plus particulièrement dans les formulations de l'invention, ledit agent désémulsionnant est présent en une proportion de 0,5 à 100 % en poids de matière active pure ; ledit agent mouillant en une proportion de 0 à 50 % en poids de matière active pure ; et ledit solvant (ou diluant) en une proportion de 0 à 99,5 % en poids ; l'ensemble ayant une concentration en matières actives pures de 0,5 à 100 g, de préférence de 0,01 à 10 g, pour 100 g de ladite base organique.

L'agent désémulsionnant (ou "casseur d'émulsion") peut consister d'une part en au moins une composition amphiphile non-ionique obtenue par réaction d'au moins une huile

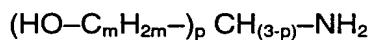
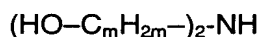
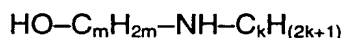
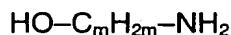
végétale, éventuellement polymérisée, sur au moins un aminoalcool. De telles compositions ont été décrites dans le brevet français FR-B-2 768 732 au nom du même déposant.

Dans la préparation de telles compositions, toutes les huiles végétales peuvent convenir. On utilisera de préférence des huiles fortement insaturées telles que l'huile de lin, l'huile de carthame, l'huile de pépins de raisins, l'huile de bois de Chine, l'huile de tournesol et leurs mélanges. L'huile de lin est préférée.

Ces huiles végétales sont utilisées telles quelles ou polymérisées. Les huiles végétales polymérisées (couramment dénommées "stand oils") sont obtenues par traitement thermique des huiles végétales fortement insaturées citées plus haut, dans des conditions telles qu'il n'y a pas d'oxydation. L'huile de lin (de préférence raffinée) est généralement utilisée, mais il est possible d'employer l'huile de carthame, l'huile de pépins de raisins, l'huile de bois de Chine, l'huile de tournesol ou leurs mélanges. Les huiles végétales polymérisées peuvent présenter après polymérisation une viscosité à 20°C comprise entre 5 et 60 Pa.s. A titre d'exemple, le traitement thermique d'une huile de lin raffinée à une température de 290-300°C donne en 6 à 12 heures un produit d'une viscosité de 10 Pa.s à 25°C.

Les aminoalcools utilisés pour préparer les compositions amphiphiles pouvant entrer dans la composition des formulations de l'invention sont en général des amines ou polyamines comportant une ou plusieurs fonctions alcools et éventuellement une ou plusieurs fonctions éthers.

Par exemple, les aminoalcools peuvent correspondre aux formules suivantes :



avec  $m = 2$  à  $6$ ;  $k = 1$  à  $6$ ;  $p = 2$  ou  $3$ .

En particulier, on peut citer:

la monoéthanolamine :  $\text{OH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ,

la monopropanolamine :  $\text{OH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ ,

la monoisopropanolamine :  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,

5 le 2-amino-1-butanol :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,

le 1-amino-2-butanol :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,

la N-méthyl-éthanolamine :  $\text{CH}_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ,

la N-butyl-éthanolamine :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ,

la pentanolamine, l'hexanolamine, la cyclohexanolamine, les polyalcanolamines

10 ou encore les polyalcoxyglycolamines, de formule :



et les polyols aminés tels que :

la diéthanolamine :  $(\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ,

la diisopropanolamine :  $(\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)_2-\text{NH}$ , ou

15 le trihydroxyméthylaminométhane :  $((\text{HO})\text{H}_2\text{C}-)_3\text{C}-\text{NH}_2$ .

La synthèse des composés de l'invention peut être effectuée par réaction d'un excès d'aminoalcool, de préférence la diéthanolamine, sur une huile végétale, telle quelle ou polymérisée, de préférence l'huile de lin polymérisée. De préférence, la réaction est conduite en l'absence de solvant et généralement à une température supérieure à environ

20 100 °C, et de préférence comprise entre 100 et 200 °C. Cependant, si la viscosité du milieu réactionnel est trop élevée, la réaction pourra se faire en présence d'un solvant.

L'agent désémulsionnant (ou "casseur d'émulsion") peut consister d'autre part en au moins un mélange d'esters alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'acides gras dérivés d'huiles naturelles, végétales ou animales. Dans ce cas, toutes les huiles peuvent

25 également convenir, mais on donnera la préférence à l'huile de colza. L'agent désémulsionnant peut, bien entendu, être constitué de proportions variées (a) d'au moins une composition amphiphile non-ionique obtenue par réaction d'au moins une huile végétale, éventuellement polymérisée, sur au moins un aminoalcool et (b) d'au moins un mélange

d'esters alkyliques d'acides gras dérivés d'une huile naturelle, par exemple d'origine végétale.

Lorsqu'il est présent dans les formulations à base organique de l'invention, l'agent mouillant peut être choisi plus particulièrement parmi les tensioactifs anioniques tels que  
5 les dialkyl sulfosuccinates de sodium, par exemple le dioctyl sulfosuccinate de sodium.

Le solvant (ou diluant) éventuellement présent dans les formulations de l'invention peut être une base organique quelconque. Il peut être choisi plus particulièrement parmi les coupes pétrolières (telles que les kérosènes), les alcools et les mélanges hydro-alcooliques. Il peut également être choisi parmi les esters alkyliques d'acides carboxy-  
10 liques à longues chaînes, tels que les esters de 2-éthylhexyle d'une coupe d'acides carboxyliques de 8 à 10 atomes de carbone, qui seront désignés dans la suite par 2-éthylhexylC8C10. Il peut encore être choisi parmi les dérivés végétaux tels que les compositions d'esters alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'acides gras dérivés d'huiles végétales, par exemple les esters méthyliques de l'huile de colza.

15 Dans les formulations désémulsionnantes de l'invention, les compositions d'esters alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'acides gras dérivés d'huiles végétales peuvent donc jouer le rôle de constituant désémulsionnant proprement dit ou de solvant (ou diluant).

La proportion de solvant (ou diluant) dans les formulations de l'invention est de préférence  
20 entre 20 et 40 % en poids.

La base dans laquelle est utilisée la composition définie ci-dessus est en général une huile minérale ou une huile d'origine végétale, de préférence non polluante. Comme exemples d'huiles d'origine végétale, on peut citer les mélanges d'esters alkyliques (par exemple de C1 à C8) d'huiles végétales, tels que les mélanges d'esters méthyliques de  
25 l'huile de colza.

La base organique utilisée peut être une huile identique à celle de la boue. Dans ce cas, on peut utiliser par exemple une huile minérale, comme l'huile HDF 2000® ou l'huile EDC 95® (vendues par la société Total Solvant), ou encore une huile végétale, comme l'huile BDMF® (mélange d'esters méthyliques d'huile de colza vendu par la société TotalFina Oléochimie).

Dans une variante, la base organique telle que définie ci-dessus peut elle-même servir de solvant (ou diluant) aux constituants (désémulsionnant et/ou agent mouillant) des formulations de l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation des formulations désémulsionnantes décrites ci-dessus pour le traitement des drains forés en boue à l'huile.

Dans cette application, les formulations de traitement selon l'invention sont choisies corrélativement à la formulation de boue de façon à être compatible avec les systèmes émulsifiants et agents mouillants généralement utilisés pour disperser les solides dans la boue. Les formulations désémulsionnantes selon l'invention répondent à des critères de sélection qui peuvent être vérifiés en mettant en œuvre les déterminations suivantes :

- caractérisation de l'action de déstructuration du cake : en cristalliseur et en cellule de filtration statique par la technique de "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) et la cryomicroscopie ;
- compatibilité des fluides de formation (huile et saumure), de traitement (formulation désémulsionnante en base huile) et de forage (filtrat de la boue de forage à base huile) : étude de la formation des émulsions in situ.

L'aptitude d'une formulation désémulsionnante à être utilisée selon l'invention est principalement vérifiée par la technique de DSC. Cette technique est décrite en détail dans "Utilisation de la DSC pour la caractérisation de la stabilité des émulsions eau dans pétrole" (C. Dalmazzone, H. Séris - Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 53, n°4,

1998). La technique est mise en œuvre sur des échantillons de cake avant et après traitement pour évaluer le cassage de l'émulsion au sein du cake.

La technique thermique DSC est généralement utilisée pour déterminer la composition des émulsions eau-dans-huile, car elle permet de distinguer l'eau libre de l'eau émulsifiée (l'eau libre cristallise à des températures beaucoup plus élevées que les gouttelettes d'eau en émulsion). Cette technique est fondée sur les propriétés de solidification et de fusion des gouttelettes et du milieu dans lequel elles sont dispersées. Les informations obtenues concernent :

- le type d'émulsion : simple (eau-dans-huile ou huile-dans-eau) ou multiple (eau-dans-huile-dans-eau ou huile-dans-eau-dans-huile) ;
- la quantité de liquide et son état : liée ou dispersée ou libre ;
- les compositions des phases libres et dispersées ;
- le diamètre moyen des gouttelettes et leur évolution en fonction du temps due à la coalescence ou au mûrissement d'Ostwald ;
- les transferts de matière entre gouttelettes dus à leur différence de composition.

Les conditions à remplir pour le système désémulsionnant sont :

- compatibilité du filtrat de boue à l'huile, des fluides de réservoir et du fluide de traitement. La proportion de chaque phase varie pour pouvoir déterminer la formation d'émulsions sous forme de diagramme ternaire. La formation d'émulsion est caractérisée par des tests de type « Bottle Test ».
- déstructuration des cakes obtenus en tests API par cassage de l'émulsion. La déstructuration des cakes est évaluée par l'analyse des courbes de DSC et par cryomicroscopie.

## Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. Dans ces exemples 4 types de formulations ont été testés :

**Exemple 1 :** esters méthyliques d'huile de colza pur.

- 5 **Exemple 2 :** composition amphiphile non-ionique obtenu par réaction d'huile de lin polymérisée sur de la diéthanolamine, à 50 % en poids dans d'esters méthyliques d'huile de colza.

- 10 **Exemple 3 :** composition amphiphile non-ionique obtenu par réaction d'huile de lin polymérisée sur de la diéthanolamine, à 50 % en poids dans un mélange à poids égal de d'esters méthyliques de colza et de 2-éthylhexylC8C10, en solution à 1 g/100 ml dans du 2-éthylhexylC8C10. Cette formulation contient donc 50 % en poids de désémulsionnant pur et, en tout, 50 % en poids de solvants. Elle est utilisée en solution dans du 2-éthylhexylC8C10 à une concentration de 10 g/l.

**Exemple 4 :** La formulation a la composition suivante :

- 15 - désémulsionnant : 5 % en poids de composition amphiphile non-ionique obtenu par réaction d'huile de lin polymérisée sur de la diéthanolamine,
- l'agent mouillant : 25 % en poids d'Aérosol OTS® (70 % en poids de dioctyl sulfosuccinate de sodium dans une coupe pétrolière) et 20 % en poids de Celanol DOS® (65 % en poids de dioctyl sulfosuccinate de sodium dans un mélange
- 20 hydroalcoolique) ;
- diluant : 50 % en poids de Ketrul 210 (coupe kérosène désodorisée).
- l'ensemble étant en solution à 1 g/100 ml dans une huile minérale HDF2000 (huile de la boue).

- 25 Cette formulation contient donc 5 % en poids de désémulsionnant pur, 30,5 % en poids d'agent mouillant pur et, en tout, 64,5 % en poids de solvants. Elle est utilisée en solution dans l'huile à une concentration de 10 g/l.

Trois types de tests sont mis en œuvre pour évaluer l'efficacité du traitement sur la déstructuration des cakes de boue à l'huile : test de déstructuration en cristalliseur, test de filtration statique en cellule et test de compatibilité entre les fluides de réservoir, les fluides de formation et le fluide de traitement.

5 Test de déstructuration des cakes en cristalliseur

Les aspects cinétiques de la déstructuration des cakes ont été étudiés sur une formulation commerciale de boue à base d'huile.

Principe : La boue à base d'huile est filtrée sur papier filtre en cellule de filtration statique selon la procédure API à une température de 80 °C et sous une différence de pression de 10 35 bars pendant une heure. Des morceaux du cake obtenu sont placés dans des cristalliseurs en contact avec 20 ml de solution de traitement pendant des temps variables à température ambiante. Le cassage de l'émulsion au sein du cake est évalué grâce à la technique de DSC.

Des morceaux du papier filtre supportant le cake sont découpés au scalpel. La masse des 15 échantillons est d'environ 10 mg, pesés précisément. L'échantillon est placé à l'aide de pinces dans une capsule en aluminium. Un soin particulier est pris lors de la manipulation de l'échantillon (découpage avec le papier filtre, introduction dans la capsule) pour éviter d'endommager le cake mécaniquement.

La cellule est ensuite introduite dans le four de l'appareil de DSC aux côtés d'une cellule 20 vide de référence. La cellule subit alors un cycle de refroidissement - chauffage de 20 °C à -120 °C. On enregistre le flux de chaleur Q (en W/g) en fonction de la température T (en °C). Un étalonnage est réalisé au préalable avec une cellule contenant de la saumure à la même concentration en  $\text{CaCl}_2$  que la boue. La présence d'eau dans l'échantillon est détectée par les pics de cristallisation de la saumure.

25 Qualitativement, la température correspondant aux pics permet d'évaluer l'état de l'eau dans l'échantillon, l'eau libre cristallisant à des températures plus élevées que l'eau



émulsionnée. D'autre part, la forme du pic permet de statuer sur le caractère polydisperse (pic irrégulier ou présentant un épaulement) ou monodisperse (pic régulier et effilé) de l'émulsion au sein du cake, ce qui donne une information sur sa stabilité.

D'un point de vue quantitatif, la position des pics permet d'évaluer la finesse de l'émulsion (les gouttelettes ont un diamètre d'autant plus faible que la température de cristallisation est basse). De plus, la taille des pics permet d'accéder à la masse d'eau présente dans l'échantillon.

**Tableau 1 : Système boue utilisé**

	Formulation BAROID 80-20®
Huile de base	Huile minérale HDF 2000®
Saumure	Eau à 24 % en poids de $\text{CaCl}_2$

#### Test de filtration statique

- 10 La formulation de boue A (BAROID) est filtrée selon la procédure API (norme API 13) à une température de 80 °C et sous une différence de pression de 35 bars. Après filtration de 300 ml de boue pendant une heure, la cellule est dépressurisée, vidée de la boue, rincée avec 200 ml de solution de traitement, puis remplie avec 300 ml de solution de traitement. Le cake à l'intérieur de la cellule est laissé en contact avec la solution de
- 15 traitement pendant un temps variable à 10 bars et à 80 °C ("soaking time"), avant de commencer une nouvelle filtration.

#### Test de compatibilité

- Dans l'optique d'éviter un endommagement additionnel de la formation à la paroi, il convient de contrôler la formation ou non d'émulsions in situ en choisissant un fluide de
- 20 traitement compatible avec les fluides de réservoir (saumure et huile) et le filtrat de la boue.

Dans cet exemple, on met en contact la saumure (NaCl, 20 g/l) et une phase organique composée de l'huile de réservoir, du filtrat de la boue et du désémulsionnant.

Le filtrat est reconstitué à partir de l'huile de base et des tensioactifs de la boue. On met en contact, à volume égal : un mélange composé de 80 ml de filtrat – 20 ml d'émulsion (3  
5 ml de saumure NaCl 20 g/l dans 17 ml d'huile de réservoir) et 100 ml de produit de traitement. L'agitation est manuelle (1 minute) et l'émulsion est versée dans une fiole à décanter.

On décrit ci-après les résultats obtenus avec chacune des formulations testées.

#### **Exemple 1 :**

10 Le test de déstructuration en cristalliseur est effectué avec la formulation 1. Le cassage de l'émulsion est total dès 24 heures de temps de contact, ce qui est matérialisé par l'apparition d'un pic d'eau libre vers -40 °C (cf. Figure 1 pour 24 heures et Figure 2, pour une semaine).

#### **Exemple 2 :**

##### 15 **Tests en cristalliseur**

D'un point de vue qualitatif, à température ambiante, même à de faibles temps de contact (24 heures), on observe une évolution nette de la qualité de l'émulsion au sein du cake. Dans le cas de la formulation 2, le pic d'eau émulsionnée initial (-80 °C) a disparu. On observe deux pics conjoints à -69 °C et -57 °C. Cette augmentation de température  
20 signale une taille de gouttelettes supérieure, il y a eu coalescence des gouttelettes au sein du cake. L'émulsion apparaît de plus clairement polydisperse (présence de deux tailles de gouttelettes) (cf. Figure 3). Après une semaine de temps de contact, le cake est nettement déstructuré (cf. Figure 4).

**Exemple 3 :**

Comme la formulation de l'Exemple 2, la formulation du présent exemple permet d'obtenir un cassage très rapide de l'émulsion au sein du cake, observé grâce au test en cristallisoir (24 heures et une semaine) : le pic de l'eau émulsionnée s'est en effet déplacé vers -40°C, indiquant la présence de très grosses gouttelettes susceptibles de coalescer pour former de l'eau libre (cf. Figure 5 et Figure 6).

**Exemple 4 :****Tests en cristallisoirs :**

Un échantillon du cake traité est analysé par la technique de DSC comme précédemment.

Le cassage de l'émulsion au sein du cake est confirmé par le cycle de refroidissement - chauffage obtenu en DSC. Pour un temps de contact de 24 h, on observe un renflement sur le pic d'eau émulsionnée : l'émulsion devient polydisperse (cf. Figure 7). Pour un temps de contact d'une semaine, on observe différents pics sur la courbe de cristallisation : l'eau émulsionnée sous forme de très fines gouttelettes est matérialisée par le pic à -80 °C, tandis qu'un renflement aux alentours de -60 °C indique la présence de fines gouttelettes en train de coalescer. Les deux petits pics pointus révèlent respectivement la présence de grosses gouttelettes et d'eau libre issues du cassage de l'émulsion. (cf. Figure 8).

**Tests de filtration statique :**

Sur la Figure 9, on a porté le volume V en ml en fonction de la racine du temps en minutes  $R_t$  pour différents temps de contact avant filtration (1 h, 2 h et 4 h).

**Exemple comparatif 5**

Le même type d'essai a été mené avec un produit de traitement contenant 6 % en poids du produit commercial DM1® (fourni par la société BAROID) en solution dans 64 % en

poids d'huile de base HDF 2000® et 30 % en poids d'un solvant aromatique PARAGON®. Les résultats matérialisés sur la Figure 9 par la courbe de drainage en fonction du temps montrent une pente de filtration plus faible que pour les formulations de l'invention.

La Figure 10 présente la caractérisation en DSC du cake traité en filtration statique après un temps de contact de 2 heures : la déstructuration du cake est révélée par la coalescence des gouttelettes au sein de l'émulsion (déplacement du pic de cristallisation vers les températures supérieures).

#### Test de compatibilité :

La formulation de boue et la solution de traitement sont mises en contact à volume égal selon le protocole cité précédemment. On observe un cassage immédiat de l'émulsion formée.

## REVENDEICATIONS

1. Formulation désémulsionnante organique caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un constituant choisi parmi les compositions amphiphiles non-ioniques obtenues par réaction d'au moins une huile végétale, éventuellement polymérisée, sur au moins un aminoalcool, et les esters alkyliques d'acides gras dérivés d'huiles naturelles, végétales ou animales ;
- éventuellement au moins un agent mouillant ;
- et éventuellement au moins un solvant ;
- l'ensemble étant en mélange dans une base organique.

10 2. Formulation selon la revendication 1 caractérisée en ce que :

- ledit agent désémulsionnant est présent en une proportion de 0,5 à 100 % en poids de tensioactif pur ; et
- ledit agent mouillant est présent en une proportion de 0 à 50 % en poids de tensioactif pur ;
- ledit solvant est présent en une proportion de 0 à 99,5 % en poids ;
- l'ensemble ayant une concentration en matières actives pures de 0,5 à 100 g pour 100 g de ladite base organique.

15 3. Formulation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit agent désémulsionnant comprend au moins une composition amphiphile non-ionique obtenue par réaction d'huile de lin polymérisée sur de la diéthanolamine.

4. Formulation selon la revendication 1 à 3 caractérisée en ce que ledit agent désémulsionnant comprend au moins un mélange d'esters méthyliques d'huile de colza.

5. Formulation selon la revendication 1 à 4 caractérisée en ce que ledit agent mouillant est choisi parmi les tensioactifs anioniques.



6. Formulation selon la revendication 5 caractérisée en ce que ledit agent mouillant est un dialkyl sulfosuccinate de sodium.
7. Formulation selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que ledit solvant est choisi parmi les coupes pétrolières, les alcools et les mélanges hydro-alcooliques,  
5 parmi les esters alkyliques d'acides carboxyliques à longues chaînes et parmi les compositions d'esters alkyliques d'acides gras dérivés d'huiles végétales.
8. Formulation selon la revendication 7 caractérisée en ce que ledit solvant est un mélange d'esters méthyliques de l'huile de colza.
9. Formulation selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que ladite base  
10 organique est une huile minérale ou une huile d'origine végétale.
10. Formulation selon la revendication 9 caractérisée en ce que ladite base organique est non polluante.
11. Formulation selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que ladite huile d'origine végétale est un mélange d'esters méthyliques d'huile de colza.
12. Formulation selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que, la  
15 formulation étant utilisée pour le traitement de drains forés en boue à l'huile, la base organique de ladite formulation est une huile identique à celle de la boue.
13. Utilisation d'une formulation désémulsionnante en base organique selon l'une des revendications 1 à 12 dans le traitement d'un drain foré en boue à l'huile.

FIG. 1

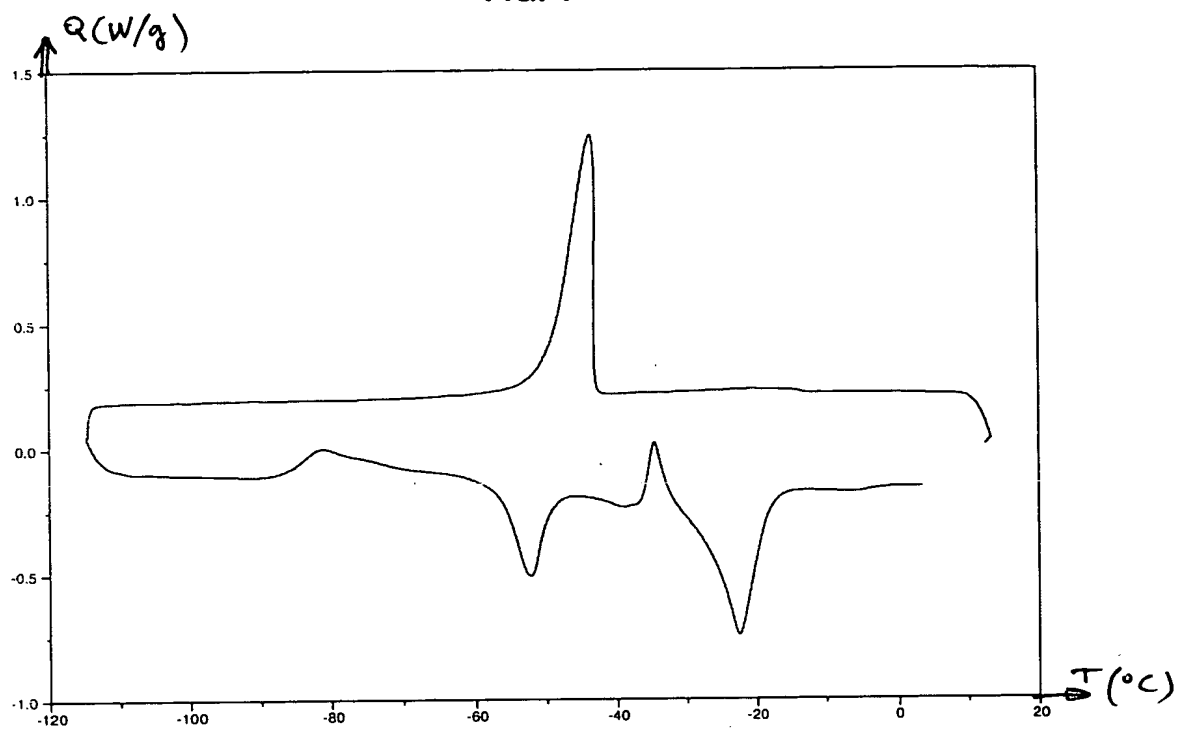


FIG. 2

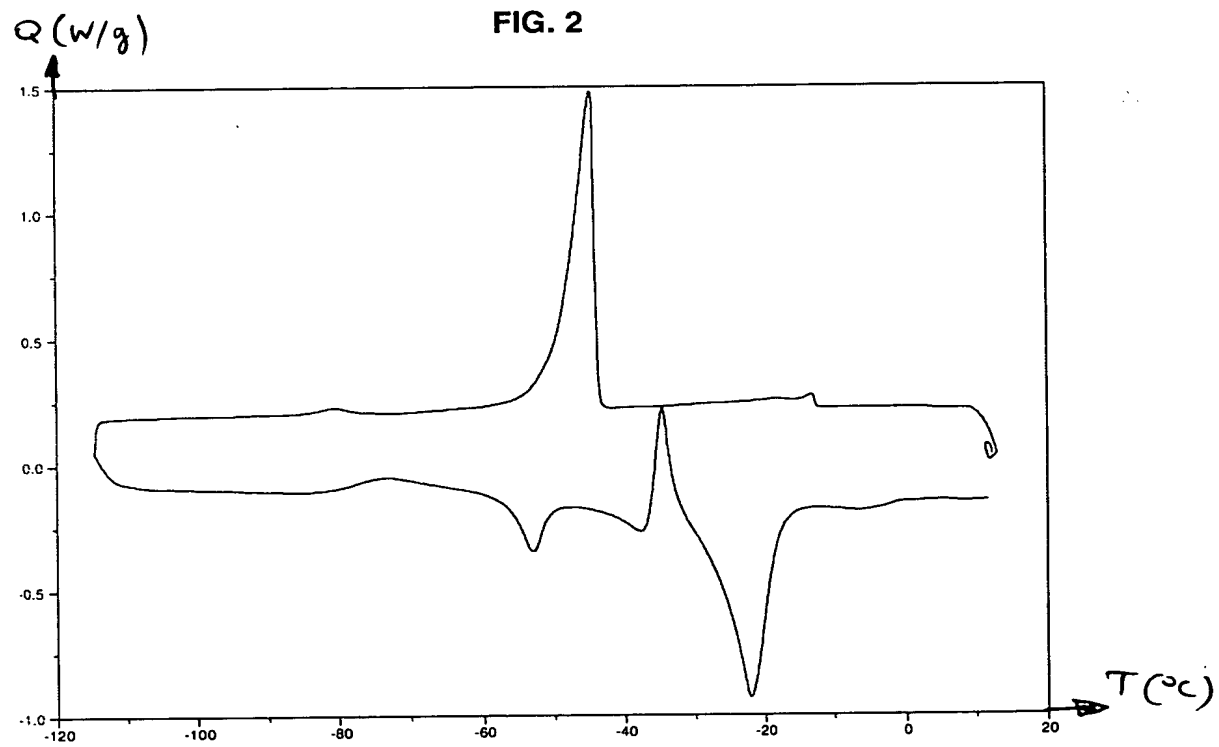


FIG. 3

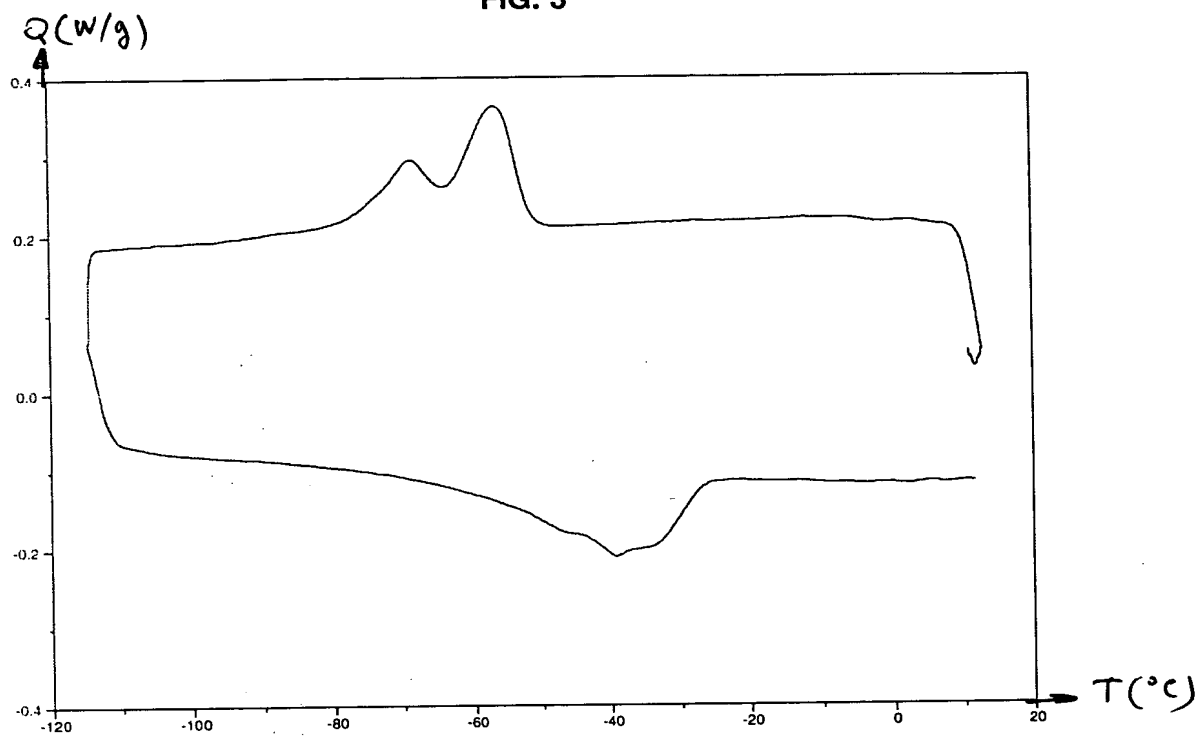


FIG. 4

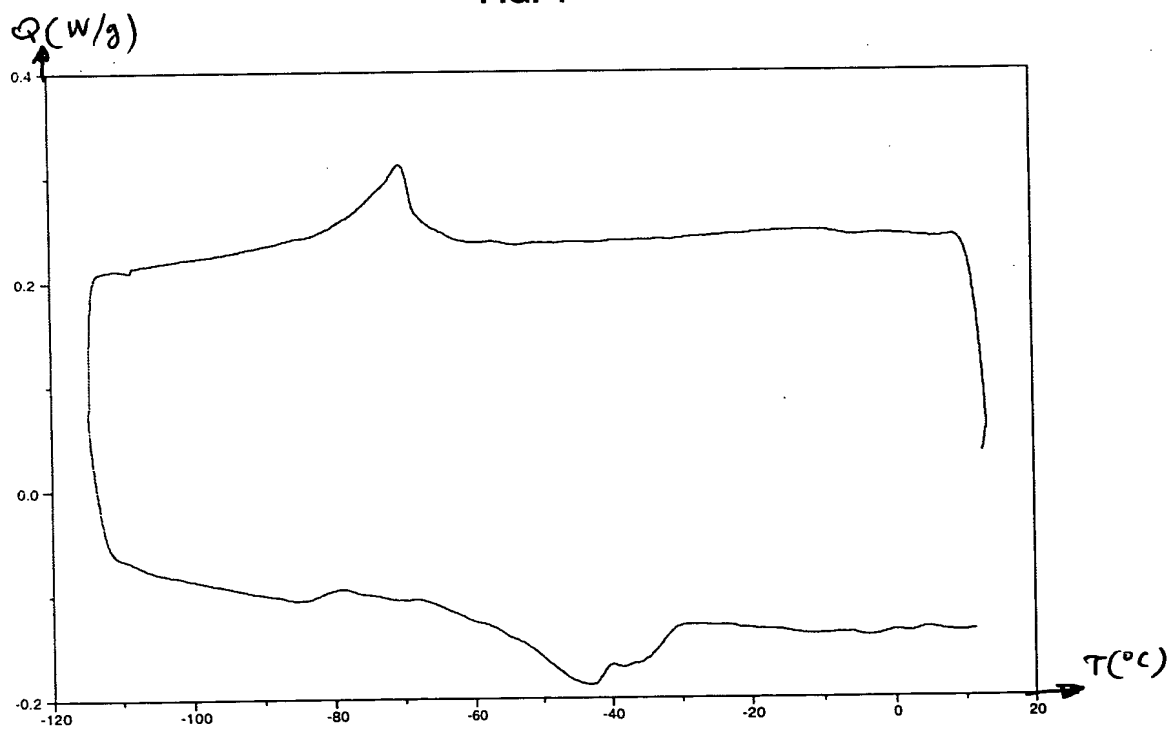




FIG. 5

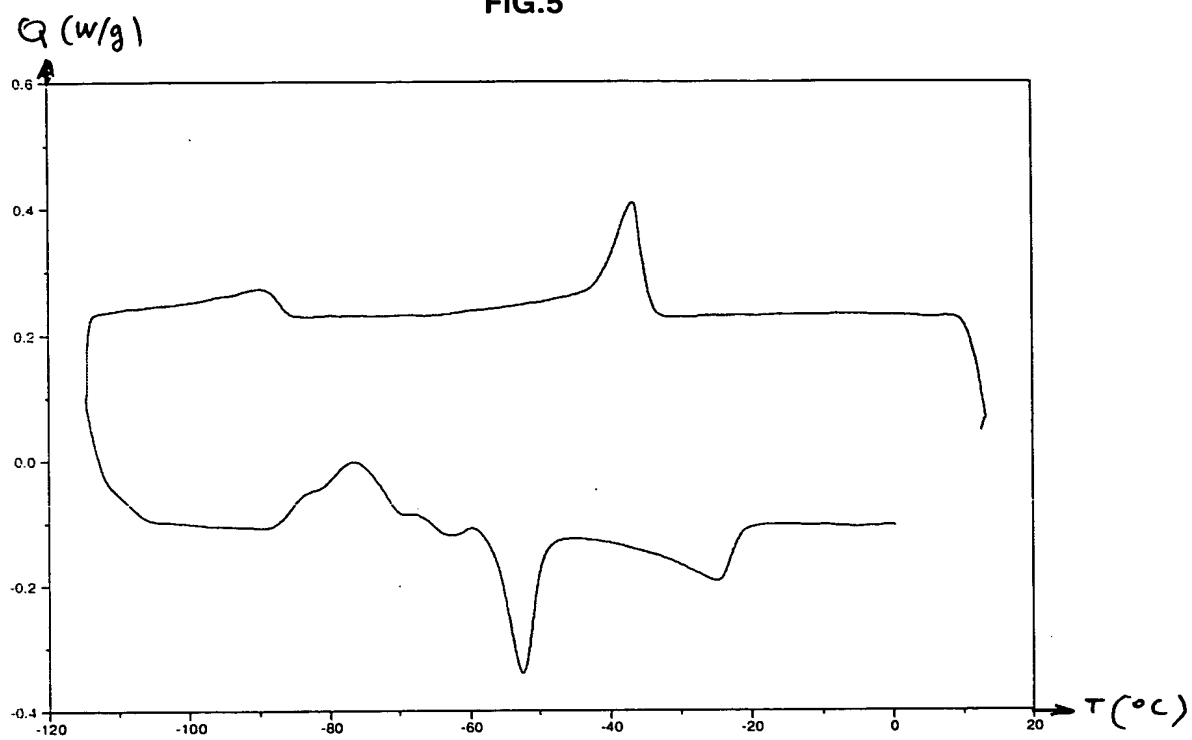


FIG. 6

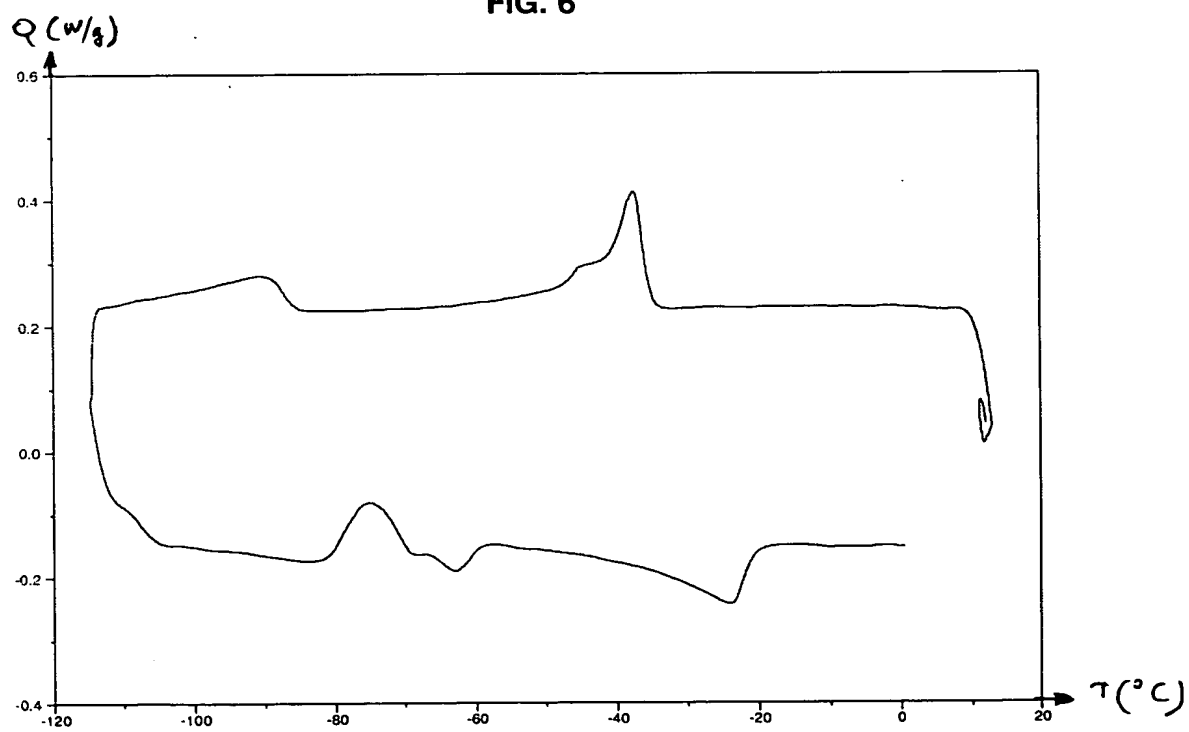


FIG. 7

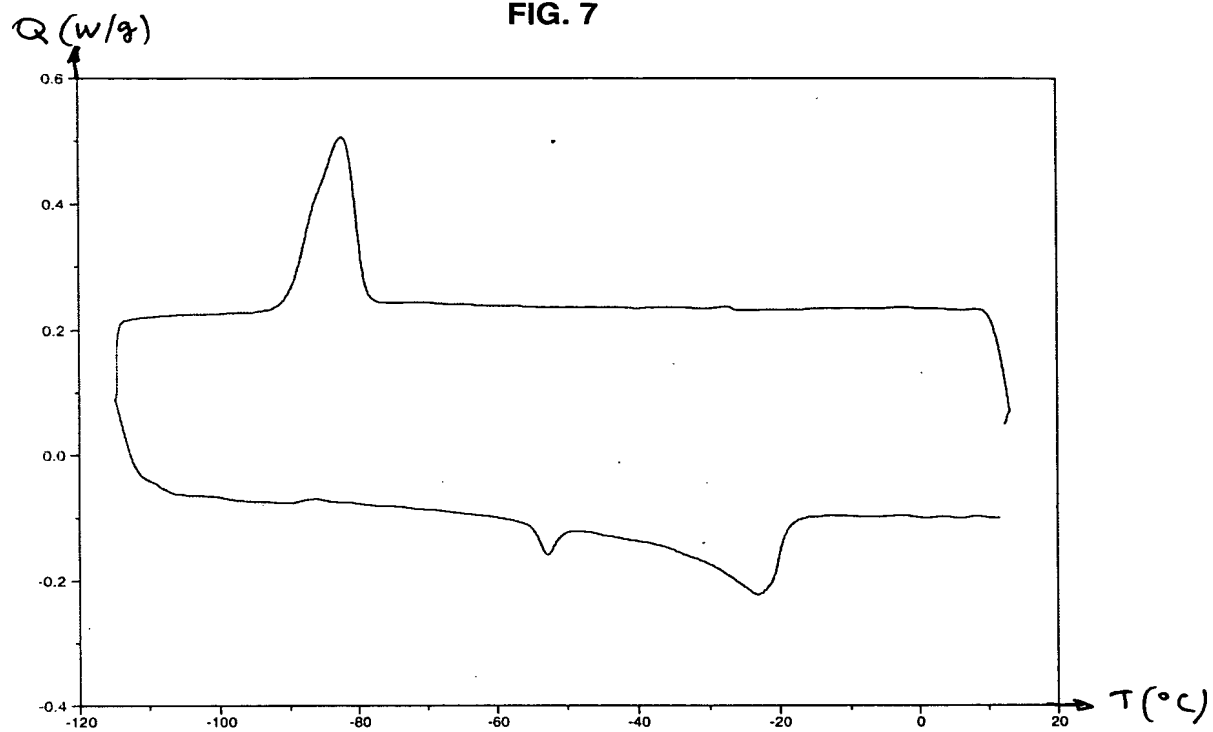


FIG. 8

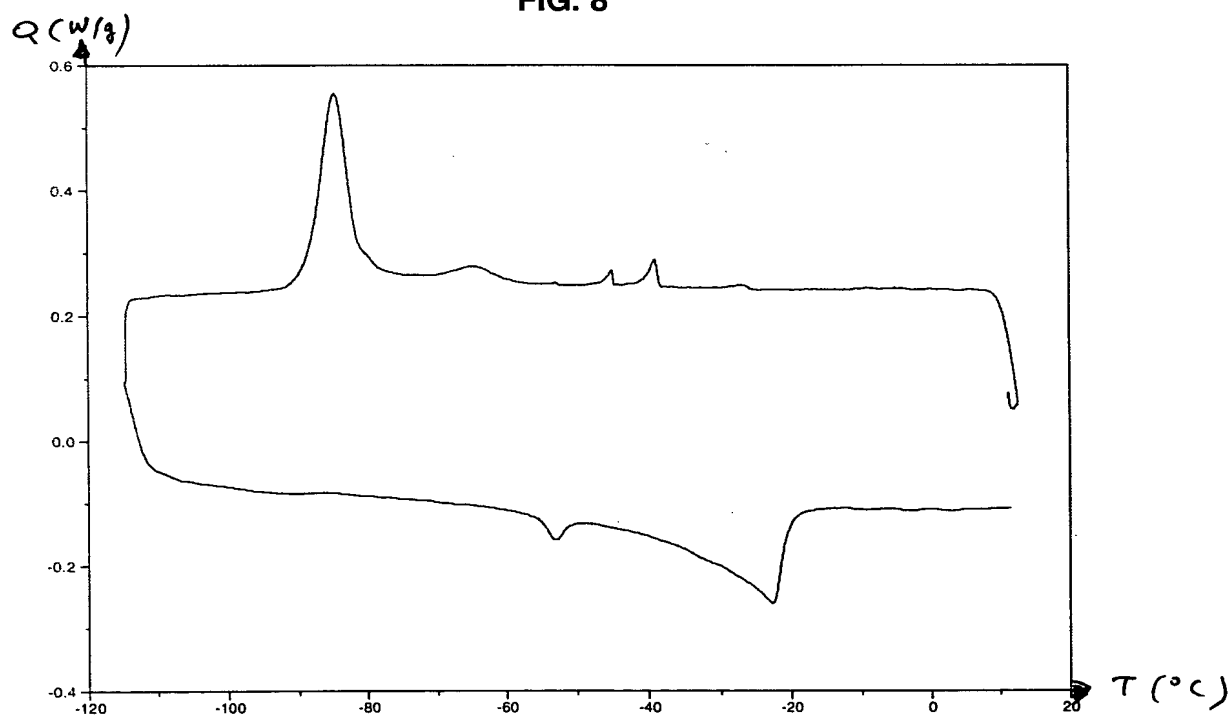


FIG. 9

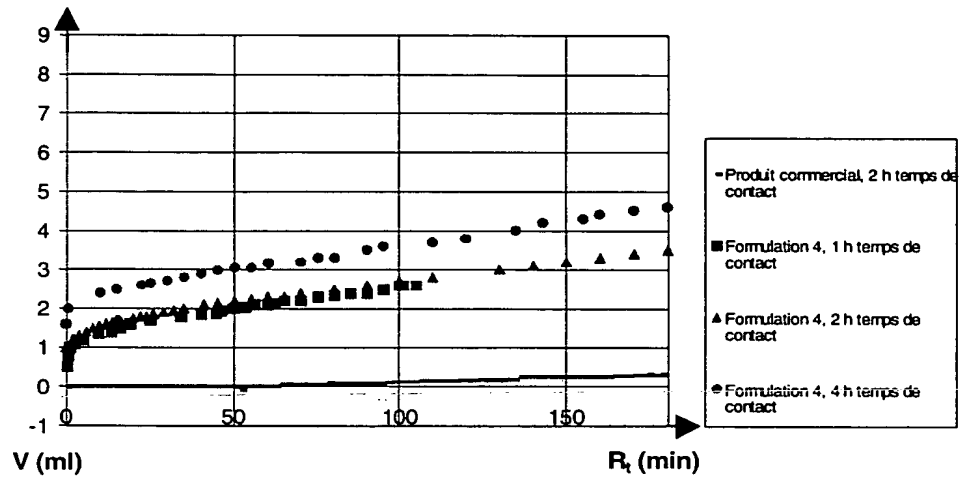
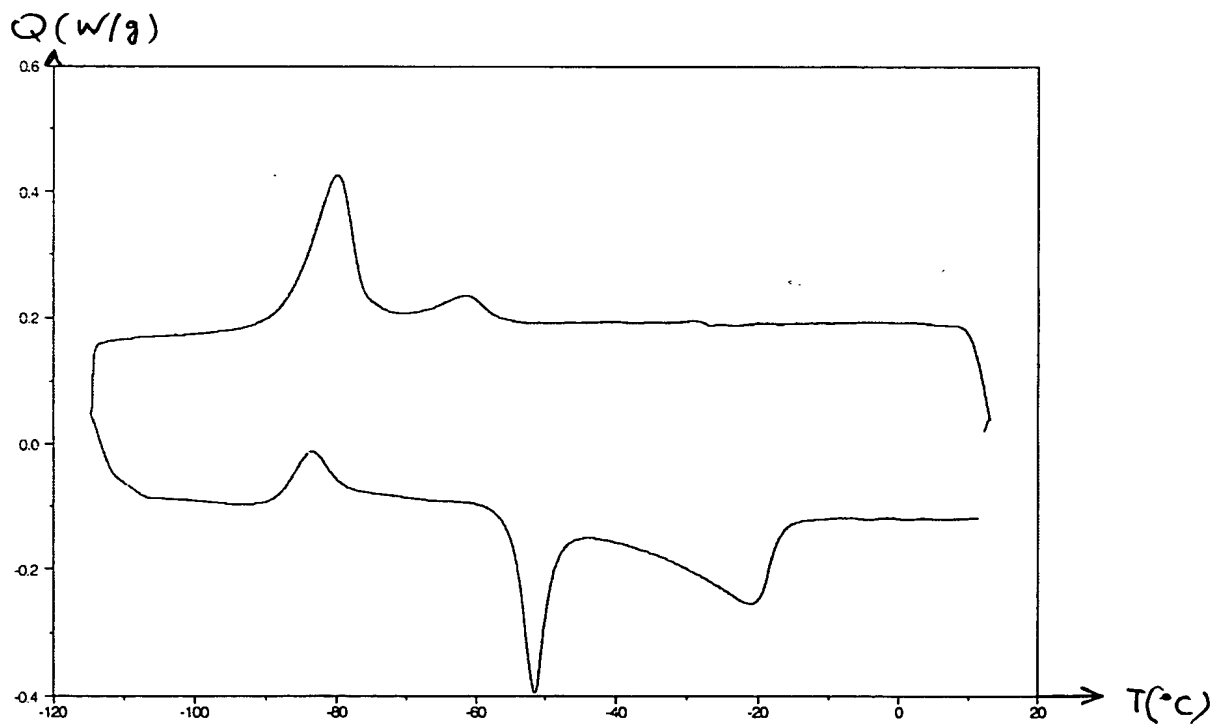


FIG. 10



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Applicants : GIARD-BLANCHARD et al.

Filed : November 21, 2001

For: ORGANIC EMULSION-BREAKING FORMULA AND  
ITS USE IN TREATING WELL BORES DRILLED  
IN OIL-BASE MUD

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.  
DOCKET NO. PET-1969